

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-273899

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G03F 7/004  
G03F 7/027

(21)Application number : 04-068116

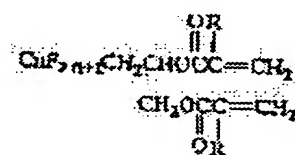
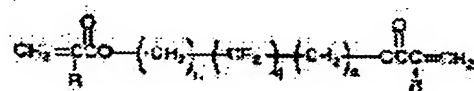
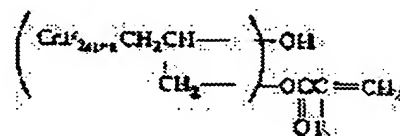
(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD  
NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1992

(72)Inventor : SUGAWARA SATOKO  
NISHIDE RIICHI  
ISHII KAZUHIKO  
SHIMURA KATSUNORI**(54) HOLOGRAM AND ITS FORMATION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the hologram extremely improved in efficiency by using specific compds. for either of the host monomer and guest monomer forming a volumetric phase type hologram.

**CONSTITUTION:** The fluorine-contained compds. having the structure, expressed by formula I (where R is a hydrogen atom or methyl group; n is an integer from 1 to 10), formula II (where R is a hydrogen atom or methyl group, n is 1 or 2), formula III (where R<sub>h</sub> is a hydrogen atom or methyl group, n is 1 to 10), etc., are used as the low-refractive index compd. of the volumetric phase type hologram, the diffraction gratings of which are formed of the distribution of  $\geq 2$  kinds of the compds. varying in refractive index. The fluorine-contained compds. to be used have the refractive index of a value as low as  $\leq 1.4$  and therefore, have the characteristics excellent as the low-refractive index component forming the hologram and particularly when these compds. are used as the guest monomer, the compds. have the property to hardly flow out even after the compds. are injected into a recording medium and therefore, the volumetric phase type hologram having the extremely high efficiency is formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

特開平5-273899

(43) 公開日 平成5年(1993)10月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027				

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平4-68116	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成4年(1992)3月26日	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
		(72) 発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	西出 利一 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラムおよびその形成方法

(57) 【要約】

【目的】 屈折率の異なる2種以上の化合物の分布によって、その回折格子が形成される体積位相型ホログラムを高い効率で形成する。

【構成】 バインダーポリマー、ホストモノマーである光重合可能な化合物および光重合開始剤とからなる記録担体をレーザー光の干渉パターンに露出した後、該記録担体をゲストモノマーである光または熱重合可能な化合物、或いはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬して現像処理を行ない、この際ホストモノマーとゲストモノマーのいずれか一方に特定のフッ素含有化合物を用い、次に熱または光により記録担体を硬化させるホログラムの形成方法。

2

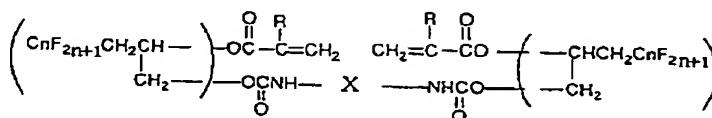
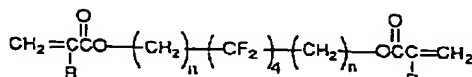
1

【化3】

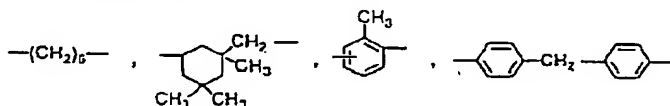
$$\left( \text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}- \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2- \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{OR} \end{array}$$

10 (式中のRは水素原子またはメチル基、nは1～10の整数を示す) または

【化4】



※ ※ 【化5】



30

30

40

40

40

40

40

40

40

ト、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレートを使用して、回折中心波長が500nm 付近で80%前後までの効率を持つホログラムが得られた例があった。

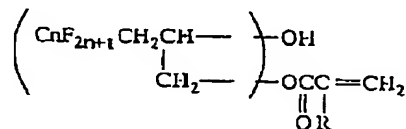
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来例で使用されているフッ素系モノマーは、ゲストモノマーとして記録担体中に注入された場合、一旦置かれた場所から非常に流出しやすい性質を有していたため、干渉パターンが固定される前に、これらのゲストモノマーがかなり流出し、低屈折率のものを使用してもその効果が完全には生かされず、回折中心波長500nm 前後の場合90%以上の高効率ホログラムは得られない。また、回折中心波長がさらに長い場合には効率は低下し、70%以下になるという問題点があった。

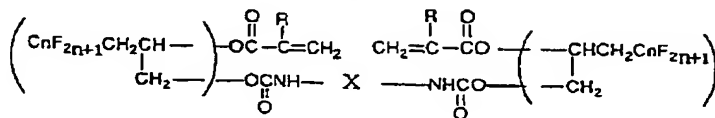
【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、第1の発明は屈折率の異なる2種以上の化合物の分布によって、その回折格子が形成される体積位相型ホログラムにおいて、低屈折率化合物として次式

【化6】

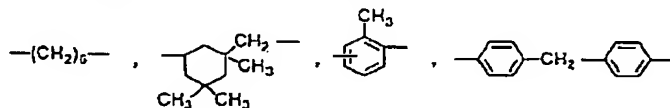


\*



(式中のRは水素原子またはメチル基、Xは

※ ※ 【化10】



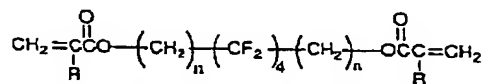
nは1~10の整数を示す)の構造を有するフッ素含有化合物を使用したことを特徴とするホログラムに関するものである。

【0006】また第2の発明はホログラムの形成方法に関するものであって、該形成方法はバインダーポリマー、ホストモノマーである光重合可能な化合物および光重合開始剤とからなる記録担体をレーザー光の干渉パターンに露出した後、該記録担体を、ゲストモノマーである光または熱重合可能な化合物、或いはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬して現像処理を行ない、ついで熱または光により記録担体を硬化させるホログラムの形成方法であって、ホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一

40

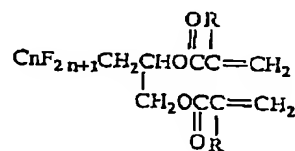
\* (式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)、

【化7】



(式中のRは水素原子またはメチル基、nは1または2を示す)、

【化8】



(式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)または

【化9】

方、好ましくはゲストモノマーに、化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素含有化合物であることを特徴とするものである。

【0007】以下、この発明の詳細を説明する。まず、記録担体を構成する成分について説明する。バインダーポリマーとしては、ポリメタクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル

酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等の共重合可能なモノマー群から選択されるモノマーを重合成分とする共重合体等が用いられる。

【0008】好ましくは、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体であり、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-スチレン共重合体、ビニルカルバゾール-塩化ビニル共重合体、ビニルカルバゾール-メチルメタクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルアンスラセン共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルピリジン共重合体、ビニルカルバゾール-アクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-エチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-アクリロニトリル共重合体、ビニルカルバゾール-ブチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ニトロビニルカルバゾール共重合体、ニトロ化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアミノカルバゾール、ビニルカルバゾール-N-メチルアミノビニルカルバゾール共重合体、ハロゲン置換ポリ-N-ビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-ジブロムビニルカルバゾール共重合体、ポリヨードビニルカルバゾール、ポリベンジリデンビニルカルバゾール、ポリプロベニルカルバゾール等が挙げられる。

【0009】次に、光重合可能な化合物（ホストモノマー）について説明する。ホストモノマーとしては、1分子中に少なくともエチレン性不飽和二重結合を1個有するモノマー、オリゴマー、プレポリマー及びそれらの混合物が挙げられる。具体的には不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等である。

【0010】さらに具体的には、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びこれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0011】また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン

タエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジアクリレート、ジベンタエリスリトールトリアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、また、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、ソルビトールヘキサメタクリレート、ビス-〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（アクリルオキシエトキシフェニル）ジメチルメタン、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0012】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

【0013】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

【0014】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

【0015】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

す) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加\* 20



9

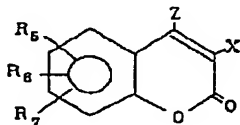
【0023】さらに化6、化7、化8、化9の構造を有するフッ素含有化合物を用いることもできる。

【0024】次に、光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1, 3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニルベンゼン、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどを使用することができる。

【0025】また、光重合開始剤の感度を増すために、可視光増感色素を加えた系とする事が望ましい。可視光増感色素としては、例えばミヒラズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアニン、フタロシアニン、ポルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーン等が用いられる。

【0026】特に好ましいのは、下記一般式

【化17】



(式中のR<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>はそれぞれ水素原子、又は塩素原子、又は低級ジアルキルアミノ基、又は低級ジアルケニルアミノ基又は脂環式アミノ基、Xは炭素及びヘテロ原子の総数が5~9個の複素環基、又は-COY基を表わす。ここにYは炭素数1~4の置換又は非置換のアルキル基、低級アルコキシ基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のステリル基、又は置換又は非置換の3'-クマリノ基、Zは水素原子又はシアノ基を示す。)で表わされるクマリン化合物と有機過酸化物からなる重合開始剤の系である。上式においてR<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>として好ましくは水素原子、塩素原子、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-メチル-N-プロピルアミノ等の低級ジアルキルアミノ基、N-モルホリノ、N-ピペリジノ等の脂環式アミノ基、ジプロベニルアミノ、ジ(α-メチルプロベニル)アミノ基等の低級ジアルケニルアミノ基等が挙げられる。

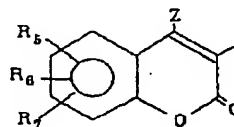
【0027】また、Xにおける複素環基としては2-イミダゾール、2-N-メチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾール、2-(4-フェニル)-イミダゾール、2-オキサゾール、2-ベンズオキサゾール、2-(4-フェニル)オキサゾール、2-チアゾール、2-ベンズチアゾール、2-(4-フェニル)チアゾール、2-

10

(5-フェニル)チアジアゾール、2-(5-トリル)チアジアゾール、2-(5-ピフェニル)チアジアゾール、2-(5-フェニル)オキサジアゾール、2-(5-p-メトキシフェニル)オキサジアゾール、2-(5-p-クロルフェニル)オキサジアゾール等の残基が挙げられる。

【0028】さらに、-COY基におけるYとしてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、β-シアノエチル、エトキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチルなどの置換又は非置換のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基、フェニル、p-シアノフェニル、p-メチルフェニル、p-メトキシフェニル、m-ヒドロキシカルボニルフェニル等の置換又は非置換のフェニル基、ステリル、p-メトキシステリル、p-シアノステリル、m-クロルスステリル等のステリル基、及び下記一般式

【化18】



(式中R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, Zは前記化17におけるものと同じものを示す)で表わされる3-クマリノ基等が挙げられる。

【0029】クマリン化合物の具体例としては3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、メチル、7-ジエチルアミノ-3-クマリノイルアセテート、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシアミノ)クマリン、7-ジエチルアミノ-5, 7'-ジメトキシ-3, 3'-ビスクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5'-フェニルチアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等が挙げられる。

【0030】有機過酸化物とクマリン化合物との割合は、クマリン化合物1重量部に対して有機過酸化物1重量部~100重量部、好ましくはクマリン化合物1重量部に対して、有機過酸化物1重量部~50重量部の割合で使用する。

【0031】記録担体を構成する各成分の組成比は、好ましくはバインダーポリマー100重量部に対して、ホストモノマーを10重量部~300重量部、光重合開始剤又は可視光増感色素を含む光重合開始剤の系を1~100重量部である。特に好ましくは、バインダーポリマー100重

量部に対して、ホストモノマーを30重量部～150重量部、光重合開始剤と可視光増感色素をあわせて1重量部から30重量部の割合で使用する。

【0032】また、上記組成物の他に記録担体には酸素捕獲剤、熱重合禁止剤、可塑剤、紫外線吸収剤などの成分を添加することもできる。

【0033】本発明においては、上記組成物を例えばベンゼン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム等の溶媒に溶解して感光液とし、ガラス又は透明樹脂製の板又はフィルム上に塗布する。その後乾燥を行ない、溶媒を蒸発させ記録担体を得る。

【0034】感光液の塗布方法としては、スピンナーコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング等があり、乾燥後、膜厚が $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ になるように塗布を行なう。膜厚の調整は溶媒中の組成物の濃度、塗布時の膜厚などで行なわれるが、場合によっては数回の塗布及び乾燥を繰り返して、厚膜を得ることができる。尚、バインダーポリマー自体の支持性を利用してそれ自身をフィルム化してもよい。さらに、記録担体の空気に接触している面には、ポリビニルアルコール水溶液などでコーティングを行ない、空気を遮断するようにすると、酸素による重合阻害が生じず、感度を上げることができる。

【0035】このようにして得られる記録担体は、例えば457.9nm、488nm、514.5nm、528.7nm等に輝線を有するレーザー光に感度を有しており、例えば488nmの波長を有するアルゴンイオンレーザーに対して $1\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで実用域での回折効率を与えるものである。

【0036】次に、本発明のホログラム形成方法を説明する。本発明のホログラム形成方法は、輻射線への記録担体の露出工程、ゲストモノマーを含有する現像液を使用しての現像工程、そしてゲストモノマーでホストモノマーを部分的に置換された記録担体の光又は熱硬化過程による。記録担体の輻射線への露出工程において、使用し得る輻射線としては、レーザー光線、水銀ランプ等を光源とする輻射線が好ましい。

【0037】ホログラム形成に際しては、例えば、ある特定の波長に対するミラーを形成する場合には、図1のようなリップマン型ホログラム形成装置、図2のようなデニッシュ型ホログラム形成装置が用いられる。また、アルゴンレーザーから発信されるような500nm前後の波長の光を用いても、図3又は図4のようなガラスブロックを使用した光学系を用いれば、近赤外線などの比較的長い波長の光線を反射するようなミラーを形成することができる。なお図1～図4において1はアルゴンレーザー、2はスペイシャルフィルター、3はレンズ、4は記録担体、5はアルミニウム平面ミラー、6は屈折率マッチング液、7はレーザー光線、8はミラー、9はハ

ーフミラー、10はガラスブロックを示す。

【0038】次に、記録担体に現像処理を行なう。露光前に記録担体の露出面にポリビニルアルコールなどによるコーティング処理を行なった場合には、コーティング膜を剥す。現像処理はホログラム潜像が形成された記録担体を、ゲストモノマーを含有する現像液またはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬することにより行なわれる。現像液にゲストモノマーの重合を開始させるための化合物を加えると、この後に行なうホログラムの固定を迅速に行なうことができる。この現像工程は、記録担体に、その形成されたホログラムパターンに応じて、未重合のホストモノマーまたはホストモノマーの低重合度成分を現像液中に溶出させるとともに、記録担体中にゲストモノマー及び重合開始剤を含有する現像液を浸透させて、未重合のホストモノマーまたはホストモノマーの低重合度成分をゲストモノマーで置換する、又はホストモノマーにゲストモノマーを付加させるものである。

【0039】現像液における溶媒は、露光によりホログラム潜像を形成された記録担体中の、バインダーポリマー及びホストモノマーの重合体を、あまり溶解しない、又は殆ど溶解しないもので、未重合のホストモノマーやホストモノマーの低重合度の成分を速やかに溶出させるものでなければならない。また、記録担体に膨潤又は収縮を生じさせる機能を含むものでもよい。具体的には、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、 $\alpha$ -メチルナフタリン、 $\alpha$ -クロロナフタリン等のベンゼン、ナフタリンの誘導体、また、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル、蟻酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類等が使用され、又これらの混合溶媒を使用してもよい。

【0040】次に、現像液における光または熱重合可能な化合物（ゲストモノマー）について説明する。ゲストモノマーとしてはホストモノマーとして記載したものを使用することができる。ただしホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一方には、化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素化合物を必ず使用しなければならない。好ましくはゲストモノマーに上記フッ素化合物を使用する。



13

【0041】現像液に重合開始剤を加える場合には、以下に記述するようなものを使用することができる。ゲストモノマーを光重合により硬化させる場合には、例えばベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1, 3-ジ(ｔ-ブチルジオキシカルボニルベンゼン、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどを使用することができる。

【0042】メチルケトンパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイド、アセチルアセトンパーオキシサイド、ｔ-ブチルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシサイド、ｔ-ブチルクミルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(ｔ-ブチルクミルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルパーオキシサイド、ジ(ｔ-ブチルパーオキシ)イソフタレート、ジ(ｔ-ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(ｔ-ブチルパーオキシ)フタレート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、3, 3', 4, 4'-テトラ(ｔ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 5-ジメチル-2, 5-(ジベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等の有機過酸化物は、光重合及び熱重合のどちらの重合開始剤としても使用することができる。また熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾ系のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0043】現像工程としては、上記の工程以外に、まず溶媒のみを使用して記録担体の未重合のゲストモノマーやゲストモノマーの低重合成分を除去してからゲストモノマーに浸漬してもよい。

【0044】現像液におけるゲストモノマーの濃度は適\*

- ・ポリ-N-ビニルカルバゾール(亜南香料(株)製、商品名、ツピコール-210、平均分子量80万) — 1.0g
- ・トリプロモフェノールメタクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名、ニューフロンティアBR-31) — 0.5g
- ・3, 3', 4, 4'-テトラ(ｔ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン — 0.08g
- ・3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) — 0.003g

を有する組成物を1, 4-ジオキササン15gに溶解し、0.25 $\mu$ mのフィルターで濾過し、感光液を得た。この感光液を1.5mm厚のガラス板上に約0.1mm(4ミル)の厚さに製膜し、74℃で30分間乾燥した後、厚さ10 $\mu$ mの記録担体を得た。記録担体の表面にはポリビニルアルコール(クラレ(株)製、重合度500、鹸化度88%)の10%水溶液を、スピンコーターで2000rpmで20秒間回転塗布し、風乾させた。

14

\*宜設定されるが、10重量%~70重量%が好ましい。10重量%未満では置換を行なうためのゲストモノマーが不足し、70重量%を越えると溶媒濃度が小さくなりすぎるためゲストモノマーを十分に抽出することができない。また、重合開始剤を加える場合には、ゲストモノマー100重量部に対して、重合開始剤1重量部~100重量部が好ましい。

【0045】また、現像液における溶媒またはゲストモノマーを適宜選択することにより、記録担体の膨潤、収縮の程度を調節し、干渉縞の間隔を制御することができる。好ましくは、現像処理を終えた後、記録担体の露出表面をガラスや樹脂製のプレートまたはフィルムでカバーし、ゲストモノマーを置換したゲストモノマーが流出することを防止する。

【0046】続けて記録担体は硬化工程に付される。硬化工程では、現像処理により記録担体中に残留した現像液溶媒を適宜取り除き、記録担体を紫外線等の光照射するかあるいは加熱することによりゲストモノマーを硬化させ、ホログラムを固定する。前工程において、記録担体の露出表面をプレートやフィルムなどでカバーした場合には、ゲストモノマーの硬化終了後にこれを取り外すこともできる。

【0047】

【作用】次に作用を説明する。本発明において使用するフッ素含有化合物は、屈折率が1.4以下と低い値を持つため、ホログラムを形成する低屈折率成分として優れた特性を持ち、特にゲストモノマーとして使用した場合、記録担体中に注入された後も流出しにくい性質を持つことから、極めて効率が高い体積位相型ホログラムを形成することができる。

【0048】

【実施例】次に本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

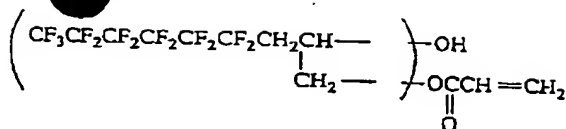
下記組成

【表1】

【0049】ついで、図2に示す光学系を用いて、アルゴンレーザーによる488nmの波長の光で、レーザー光の記録担体への入射角を両面とも40度、露光エネルギーを30mJ/cm<sup>2</sup>になるように、ホログラムを露光した。露光後、記録担体表面のポリビニルアルコール膜を除去した。その後、現像処理を行なった。現像液は、次式

【化19】

15



16

で表わされる化合物の40重量%アセトン溶液を用いた。記録担体を上記組成物の現像液に20秒間攪拌しながら浸漬し、引き上げた後手早く記録担体の露出面をガラス板を用いて封止した。現像処理を終えた記録担体を室内の蛍光灯の下で固定化のための露光を行なった。3時間後にゲストモノマーの硬化がほぼ終了したので、記録担体の露出面を覆っていたガラス板を取り外し、体積位相型反射ホログラムを得た。ホログラムの回折効率は98%、回折中心波長は480nmであった。

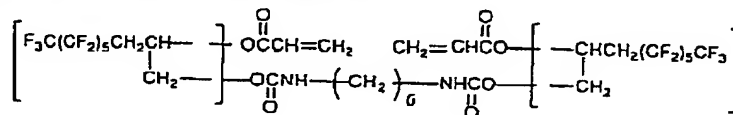
#### 【0050】実施例2

実施例1と同様に記録担体を作製し、図3に示す方法で488nmのアルゴンイオンレーザーで露光を行なった。露光条件は、レーザー光のガラスブロックへの入射角を20度、露光エネルギー量を25mW/cm<sup>2</sup>とした。露光後記録担体表面のコーティング膜を剥し、現像処理を行なった。現像液にはゲストモノマーとして次式

【化20】



で表わされる化合物を35重量%含むアセトン溶液を用い、液を攪拌しながら記録担体を20秒間現像液に浸漬した。現像処理後実施例1と同様にゲストモノマーの硬化\*



で表わされる化合物を使用して、図1に示す露光方法で、波長514.5nmのアルゴンレーザー光で露光を行なった。記録担体へのレーザー光の入射角は30度、露光エネルギー量は40mW/cm<sup>2</sup>とした。その後実施例1と同様に現像、硬化処理を行ないホログラムを得た。ホログラムの回折効率は96%、回折中心波長は510nmであった。

#### 【0053】実施例5

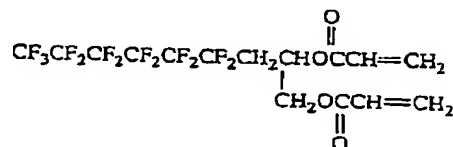
実施例1において、ホストモノマーとしてテトラプロモビスフェノールAジメタクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-42M）、ゲストモノマーとして化20の化合物を使用し、図1に示す露光方法で、波長514.5nmのアルゴンレーザー光で露光を行なった。記録担体へのレーザー光の入射角は30度、露光エネルギー量は40mW/cm<sup>2</sup>とした。その後実施例1と同様に現像、硬化処理を行ないホログラムを得た。ホログラムの回折効率は96%、回折中心波長は520nmであった。

\*処理を行ない、ホログラムを得た。ホログラムの回折効率は75%、回折中心波長は1030nmであった。

#### 【0051】実施例3

実施例1においてホストモノマーとして次式

10 【化21】



で表わされる化合物を用い、ゲストモノマーとしてトリプロモフェノールアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR31）を用いて、他の条件を同様にしてホログラムを形成した。ホログラムの回折効率は91%、回折中心波長は560nmであった。

#### 【0052】実施例4

実施例1において、ホストモノマーとしてトリプロモフェノールメタクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-31M）を用い、ゲストモノマーとして次式

【化22】

#### 【0054】実施例6

実施例1において、ホストモノマーとしてテトラプロモビスフェノールAジアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-42）を、ゲストモノマーとして化19の化合物を使用し、実施例1と同様にホログラムを形成した。ホログラムの回折効率は94%、回折中心波長は480nmであった。

40 【0055】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、体積位相型ホログラムを形成するホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一方に、好ましくはゲストモノマーに化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素含有化合物を使用することにより、効率が著しく改善されたホログラムが得られるという効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】ホログラフィック回折格子露光法の説明図であ

17

18

る。

【図2】他の方法によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【図3】ガラスブロックを用いたホログラム形成装置によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【図4】ガラスブロックを用いた他のホログラム形成装置によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【符号の説明】

1 アルゴンレーザー

2 スペシャルフィルター

3 レンズ

4 記録担体

5 アルミニウム平面ミラー

6 屈折率マッチング液

7 レーザー光線

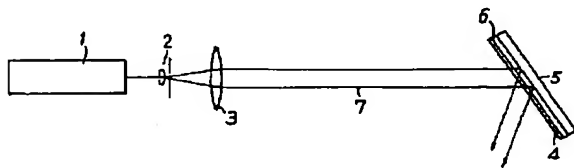
8 ミラー

9 ハーフミラー

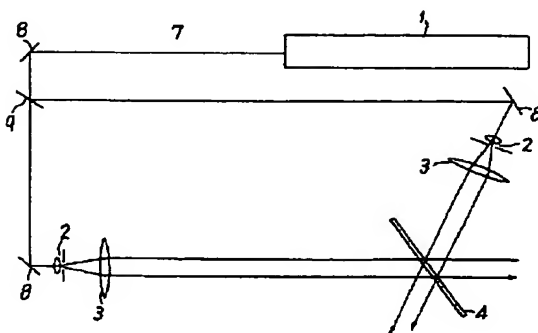
10 ガラスブロック

10

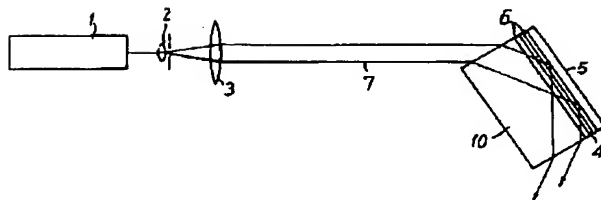
【図1】



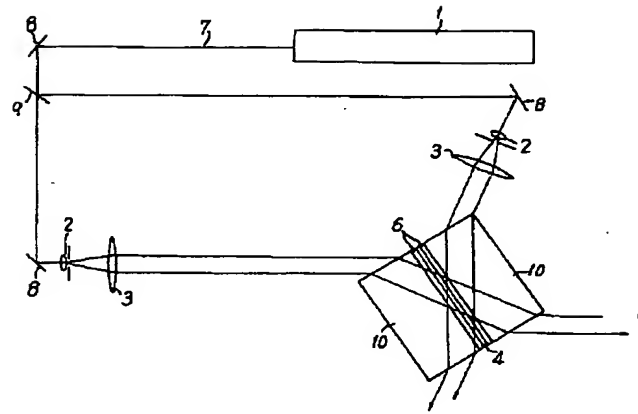
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 一彦  
埼玉県与野市上落合1039

(72)発明者 志村 克則  
埼玉県与野市上落合1090

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**